Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber Dimethylmetatoluidinazobenzol und verwandte Körper.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Montag, den 6. August 1900, Mittags 12¼ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Siegfried Samelson.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Leopold Bleier**
Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau.

Herr cand. phil. **Albert Dinter.**

Breslau 1900.
Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Meinen lieben Eltern.

Der experimentelle Teil vorliegender Arbeit wurde im Wintersemester 1899/1900 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und das Wohlwollen, das er mir jederzeit bewiesen hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0069

Zahlreich und verschlungen sind die Beziehungen, die zwischen der Zusammensetzung chemischer Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten bestehen. Seitdem Herrmann Kopp bereits vor siebzig Jahren mit seinen Untersuchungen über die Molekularvolumina organischer Verbindungen den Grund zu den Arbeiten auf diesem Grenzgebiete der Chemie und Physik gelegt hat, ist es den Bemühungen der Forscher gelungen, eine grössere Anzahl dieser Beziehungen aufzufinden und damit die Möglichkeit zu geben, einen Teil der Eigenschaften einer Verbindung aus ihrer Zusammensetzung und Constitution abzuleiten.

Dies gilt bei den optischen Eigenschaften von dem Brechungsvermögen und der Ablenkung, die die Schwingungsebene des polarisierten Lichtstrahls durch gewisse Verbindungen erfährt. Die zahlreichen auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen haben zu wichtigen Gesetzmässigkeiten geführt.

Wohl die wichtigste unter den optischen Eigenschaften der Körper ist die Farbe. Aber obwohl ihre Untersuchung weit näher liegt als die der Brechung und Rotation, weil die Farbe viel direkter in die Augen fällt und obwohl die Frage nach dem Grund der färbenden Eigenschaften der Verbindungen zugleich mit deren Entdeckung auftauchte, so sind die Ergebnisse der auf diesem Gebiete angestellten Forschungen noch unzureichend und wenig befriedigend. Fragen wir nach den Gründen hierfür, so liegen dieselben zunächst in der Schwierigkeit, die Stärke der Absorption,

durch die ja die Farbe entsteht, genau zu messen, da fast nie nur Lichtart einer Wellenlänge absorbiert wird und wir es daher fast immer mit mehr oder weniger breiten, meist unscharf begrenzten Absorptionsstreifen zu thun haben. Eine weitere Schwierigkeit liegt in dem Umstande, dass die Farbe genau genommen keine physikalische, sondern eine physiologische Erscheinung ist, da das den Farbeneindruck vermittelnde Auge für ultrarote und ultraviolette Strahlen unempfindlich ist und somit einen Körper, der im ultravioletten Teile des Spektrums Absorptionsbanden zeigt, als farblos erscheinen lässt, während er streng physikalisch gefärbt ist. So ist eine wässrige Phenollösung nach N. W. Hartley[1]) für unser Auge farblos, während sie noch bei einer Verdünnung von 1 : 12 000 deutliche Absorption im Ultraviolett zeigt. Dazu kommt schliesslich noch, dass nach Arbeiten von W. Spring, über die weiter unten noch ausführlicher berichtet werden soll, zahlreiche Körper, die für farblos gelten, thatsächlich auch für unser Auge gefärbt sind.

Trotz dieser Schwierigkeiten, die sich der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Farbe und Constitution organischer Verbindungen entgegenstellten, ist es doch gelungen, einige interessante Beziehungen dieser Art aufzufinden. Der erste Versuch, diese Frage zu lösen, wurde bereits im Jahre 1868 von C. Gräbe und C. Liebermann[2]) gemacht. Sie suchen die Erscheinung der Farbe durch eine gewisse innere Lagerung oder Bindung zweier Sauerstoff- oder Stickstoffatome im Molekül zu erklären. Als Beweis hierfür dient ihnen der Umstand, dass alle organischen Farbstoffe in farblose Körper übergeführt werden können, wenn dieser innige Zusammenhang zerstört wird, was durch Behandlung mit reduzierenden Substanzen geschieht. So wird das Azobenzol durch Aufhebung des durch die

[1]) Journ. ch. soc. 51, 152.

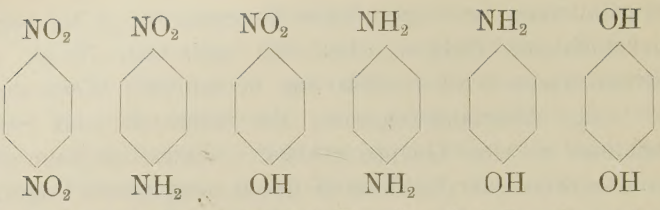
[2]) Ber. 1, 106.

Doppelbindung hervorgerufenen Zusammenhangs der beiden Stickstoffatome farblos. Bei den gefärbten Nitro- und Nitrosokörpern wird die Färbung in ähnlicher Weise durch die innige Aneinanderlagerung der Stickstoff- und Sauerstoffatome zu einer Gruppe erklärt. Schliesslich kann auch ausnahmsweise der Kohlenstoff durch complicierte Lagerung Färbung hervorrufen, wie das Chrysen beweisen soll. — Wenn Gräbe und Liebermann so die färbende Eigenschaft einer Verbindung von der Existenz einer Bindung abhängig machen, so liegt hierin ein angreifbarer Punkt ihrer Theorie. Denn dass diese Bindung zur Erzeugung der Farbe nicht notwendig ist, geht schon aus dem Umstande hervor, dass manche Farbstoffe auch nach der durch Reduktion erfolgten Aufhebung einer Bindung noch Farben zeigen. So weisen die Farbbasen der Triphenylmethangruppe trotz des Fehlens der Bindung zwichen dem Methankohlenstoffatom und der Amido- oder Hydroxylgruppe häufig, wenn auch nur schwache Färbung auf, während in anderen Fällen, wo der Farbstoff nach der Reduktion thatsächlich farblos erscheint, dies durch starke Verrückung der Absorption ins Ultraviolett erklärt werden kann.

Während Gräbe und Liebermann zum Gegenstand ihrer Arbeit die Färbung organischer Körper überhaupt gemacht hatten, suchte O. N. Witt[1]) 8 Jahre später das Wesen der eigentlichen Farbstoffe aufzuklären und gelangte dabei zu einer ausführlichen Theorie, die noch heut in Geltung ist. Witt geht bei seiner Betrachtung von den einfachsten Farbstoffen, den Nitroanilinen und Nitrophenolen aus, bei denen die färbende Wirkung von den Seitenketten ausgehen muss, da Benzol allein kein Farbstoff ist. Auch einzeln in den Benzolkern eingeführt, giebt keine dieser drei Seitenketten einen Farbstoff. Es bedarf also dazu des Eintritts zweier Gruppen. Betrachtet man nun die in diesem Falle möglichen sechs Combinationen:

---

[1]) Ber. 9, 522.



so sind nur 2 und 3 Farbstoffe; das heisst mit anderen Worten, die Farbstoffnatur dieser Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit der Nitrogruppe einerseits und einer Amido- resp. Hydroxylgruppe andererseits, oder allgemeiner einer farbgebenden und einer salzbildenden Gruppe, durch die der Körper erst Farbstoffcharakter bekommt. Denn hebt man die basische oder saure Natur der Amido- oder Hydroxylgruppe durch Acetylierung resp. Methylierung auf, so nimmt man damit zugleich dem Körper seine Farbstoffnatur. Die Nitroacetanilide und die Nitroanisole sind keine Farbstoffe. Dagegen hat die Methylierung der Amidopruppe, die ja dem Körper seine basische Natur lässt, keinen Einfluss auf den Farbstoffcharakter. Auf Grund dieser Betrachtungen nun kommt Witt zu folgendem Satze, der auch für Farbstoffe höherer Ordnung Geltung hat:

„Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbgebenden und einer salzbildenden Gruppe."

Die farbgebende Gruppe bezeichnet Witt als Chromophor; eine ein solches Chromophor enthaltende Verbindung, die nur einer salzbildenden Gruppe bedarf, um ein Farbstoff zu werden, nennt er Chromogen. So ist im Nitroanilin und im Nitrophenol das Chromophor durch die Gruppe NO_2 dargestellt, während das Chromogen dieser Körper das Nitrobenzol ist.

Witts Regel findet sich bei den Nitroderivaten des Diphenylamins bestätigt. Hier haben wir die merkwürdige Erscheinung, dass das Chromophor gleichzeitig die Stelle einer salzbildenden Gruppe annimmt, da die färbende Kraft dieser Körper in demselben Maasse wächst, wie Nitrogruppen

eintreten. So stellt Hexanitrodiphenylamin einen starken und sehr schönen Farbstoff dar.

Auch die Azokörper zeigen sich abhängig von der obigen Regel: Azobenzol, das zwar rot gefärbt, aber kein eigentlicher Farbstoff ist, wird zu einem solchen durch Eintritt der Amido- oder Hydroxylgruppe.

Die Azofarbstoffe geben Witt Gelegenheit zur Aufstellung folgender weiteren Regel, die auch auf die vorher besprochenen Körper Anwendung findet, für die aber gerade die Azoverbindungen gute Beispiele liefern:

„Das Chromophor äussert seinen farbstofferzeugenden Einfluss mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn dieselben sich in freiem Zustande befinden."

In der That sind die Salze des an sich blassgelben Nitroanilins und des Nitrophenols dunkelorange, oft sogar rot, und Amidoazobenzol und Oxyazobenzol, die gelb sind, bilden prachtvoll purpur- und orangefarbene Salzlösungen. Die physikalische Chemie führt solche Aenderungen der Farbnüance auf Jonenbildung zurück. Die neuerdings von Markwaldt[1]) entdeckte Thatsache, dass reine, aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisierte Pikrinsäure farblos ist und erst in Berührung mit Wasser sich in einen schöngelben Farbstoff verwandelt, lässt sogar den Jonenzustand als wesentlich für die Färbung betrachten.

Die Richtigkeit seiner ersten Regel weist Witt ferner beim Alizarin nach, dessen Chromogen das Antrachinon ist. Auch hier zeigt sich wie beim Nitrodiphenylamin ein Wachstum des Färbevermögens mit der Erhöhung der salzbildenden Eigenschaften. Da sich auch beim Fluoresceïn dieselbe Erscheinung findet, indem dieser an und für sich wenig haltbare Farbstoff durch Einführung von Haloïd- oder Nitrogruppen zu einem leidlich echten wird, so kommt Witt schliesslich zu einem dritten Satz, den er folgendermassen fasst:

[1]) Ber. 33, 1128.

„Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.“

Witt hat mit seiner Chromophortheorie die Frage nach den Bedingungen, unter denen Farbstoffe entstehen können, ihrer Lösung nahe gebracht; wir finden in seiner Arbeit aber schon Ansätze zur Beantwortung der gleichfalls äusserst wichtigen Frage, wie die Nüance der Farbe durch Aenderung der Constitution beeinflusst wird.

Eingehender hat sich später hiermit R. Nietzki[1]) befasst, der, gestützt auf ein damals verhältnismässig umfassendes Material aus dem Gebiete der Azofarbstoffe die allgemeine Regel aufstellte, dass die Farbstoffe einfachster Constitution gelbe Farbe zeigen, die dann mit steigendem Molekulargewichte allmählich in Rot, Violett und Blau übergeht.

Da diese Nietzkische Regel jedoch nur empirisch gefunden war, und es sich bald zeigte, dass eine grosse Anzahl Ausnahmen davon bestehen, so unternahm es M. Schütze,[2]) eine theoretische Ableitung der Regel zu geben, die Ausnahmen zusammenzustellen und eine Erklärung für dieselben aufzufinden. Indem nun Schütze eine einfache Beziehung zwischen Farbe und Absorption aufstellte, konnte er für seine Betrachtung neben eigenen Versuchen eine grosse Anzahl Arbeiten benutzen, die verschiedene Forscher, G. Krüss und S. Oeconomides,[3]) G. Krüss,[4]) H. W. Vogel,[5]) E. Koch[6]) und M. Althausen und G. Krüss[7]) auf dem Gebiete der Absorptionsspektralanalyse gemacht hatten. Am geeignetsten erschienen die Azofarben, wegen ihrer Mannigfaltigkeit und der genauen Kenntnis, die wir von ihrer Constitution haben. Die

[1]) Verhandlungen der Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 58, 231.

[2]) Phys. Chem. 9, 109.

[3]) Ber. 16, 205.

[4]) Ber. 18, 1885. Phys. Chem. 2, 312.

[5]) Berl. Akad. Ber. 1887, 715.

[6]) Wied. Ann. 32, 167.

[7]) Ber. 22, 2065.

Untersuchung der festen Körper ist natürlich nicht angängig, da hier die Farbe von der Lagerung der Molekeln abhängig ist; so ist z. B. Fluoresceïn amorph: gelbrot, krystallisiert dagegen dunkelrot und Amidoazobenzol in Blättchen gelb, in Prismen rot. Auch der oft wesentliche Einfluss des Lösungsmittels musste in Betracht gezogen werden; löst sich doch z. B. Jod in Alkohol mit brauner, in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe auf. Als einheitliches Lösungsmittel wurde daher konzentrierte Schwefelsäure benutzt, was ohne Bedenken geschehen kann, da anzunehmen ist, dass selbst wenn sich die Schwefelsäure irgendwie an den Farbstoff anlagert und so eine Aenderung der Farbe hervorbringt, dies in allen Fällen gleichmässig geschieht und daher vernachlässigt werden kann. Teilweise wurde aber auch wegen ihrer Bedeutung für die Technik die Faserfärbung benutzt; hier mussten ähnliche Resultate erhalten werden, wie für die Schwefelsäurelösungen, wenn wie die Wittsche[1]) Theorie des Färbeprozesses es thut, die Färbung der Faser als eine starre Lösung, etwa wie die Lösung eines Metalloxydes in einem erstarrten Glasflusse aufzufassen und das Entfärbtwerden einer Farbstofflösung durch einen sich färbenden Wollstrang mit dem Ausschütteln einer in Wasser gelösten Substanz mit Aether zu vergleichen ist. Ist allerdings die chemische Theorie vorzuziehen, nach der die Verbindungen der Farbstoffe mit der Faser nichts anderes sind als salzartige Verbindungen, in welchen die Faser nach Art einer Amidosäure in einem Falle die Rolle einer Säure, im anderen die Rolle einer Base spielt, so kann die Faser allerdings die Farbstoffe in verschiedener Weise beeinflussen, während bei Annahme der dritten Theorie, welche den Färbeprozess als durch rein mechanische Flächenanziehung bedingt ansieht, wiederum die Lagerung der Molekeln in Betracht zu ziehen ist.

Die bereits erwähnte Beziehung zwischen Farbe und

[1]) Färberzeitung 1890/91, Heft 1.

Absorption, die gestattet, unsere Untersuchung auf das bekanntere Gebiet der Absorptionsspektralanalyse zu übertragen, stellt sich nun folgendendermassen dar. Um für unser Auge den Eindruck des Weiss hervorzurufen, ist bekanntlich keineswegs das Zusammenwirken aller Farben des Spektrums notwendig, es genügt dazu vielmehr die Vereinigung von nur zwei einfachen Farben. Es giebt nun für jede Stelle des Spektrums vom roten Ende bis zum Grün eine (für Grün zwei) komplementäre, d. h. jene zu weiss ergänzende Stelle im andern Teile des Spektrums. Wird daher in einem Sonnenstrahl eine Farbe ausgelöscht, so kann zugleich ihre Komplementärfarbe nicht mehr zu Weiss ergänzt werden, sodass das Licht eine Farbe annimmt, die einer Mischung aus der Komplementärfarbe mit dem aus der Vereinigung der übrigen Strahlen entstehenden Weiss darstellt. Auf Grund dieser Ueberlegung ist man nun im Stande, die Farbe eines Körpers zu bestimmen, wenn man die von ihm absorbierten Lichtstrahlen kennt, die sich ja mittelst der Absorptionsspektralanalyse auffinden lassen. So wird, wenn man das Sonnenspektrum in komplementäre Farbenpaare

Violett	Grüngelb
Indigo	Gelb
Cyanblau	Orange
Blaugrün	Rot
Grün	Purpurn

zerlegt, beim Eintritt einer von Violett nach Rot rückenden Absorptiosbande in das sichtbare Spektrum zunächst Violett ausgelöscht, der Körper erscheint also grüngelb. Bei weiterem Vorrücken der Bande nach Indigo, Cyanblau, Blaugrün, Grün ändert sich die Farbe in bezw. Gelb, Orange, Rot, Purpurn. Verschiebt sich die Absorption noch weiter nach Grüngelb, so springt die Farbe aus dem Purpurrot in das zu Grüngelb komplementäre Violett über, um dann wieder regelmässig nach Indigo, Cyanblau und Blaugrün zu rücken.

Ein Beispiel für diesen einfachen Zusammenhang zwichen Farbe und Absorption, der allerdings einige Einschränkungen erfährt, die aber bei den Azofarben, um die es sich ja bei Schütze handelt, vernachlässigt werden können, findet sich in folgender Reihe, in der thatsächlich jeder Aenderung der Nüance eine Verrückung der Absorption in der oben angegebenen Weise von Violett nach Rot entspricht:

Farbstoff	Lösungsmittel	Nüance
Aurin	Alkohol	gelb
Eosin	„	rotgelb
Erythrosin	„	rot
Fuchsin	„	violettrot
Methylviolett	„	violett
Benzylviolett	„	blauviolett
Bayrisch-Blau	Wasser	blau
Malachitgrün	Alkohol	blaugrün
Jodgrün	„	grün

Kehren wir nun wieder zu unserer Frage nach den Beziehungen zwischen Farbe und Constitution zurück, so können wir jetzt zu ihrer Beantwortung die bereits erwähnten Arbeiten auf dem Gebiete der Absorptionsspektralanalyse von Krüss etc. benutzen. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war nun, dass die Einführung substituierender Atomgruppen in den meisten Fällen eine Verschiebung der Absorption nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums zur Folge hat und dass der Betrag dieser Aenderung mit der Grösse des Molekular- oder Atomgewichtes der eintretenden Gruppe wächst. In dieser Weise tritt die Verschiebung z. B. ein in der Reihe: Methyl, Aethyl, Phenyl oder Chlor, Brom, Jod. Werden daher solche Gruppen in eine farblose Verbindung eingeführt, die einen Chromophor enthält und also das Ultraviolett absorbiert, so tritt zunächst im sichtbaren Spektrum

Absorption im Violett ein, um mit steigendem Molekulargewicht der eintretenden Gruppe von dort allmählich nach Rot zu rücken.

In einfachster Weise lassen sich nun auf Grund der Beziehung zwischen Farbe und Absorption diese Regeln auf die Färbung übertragen, indem wir in ihnen an Stelle der Absorptionen die diesen entsprechenden Farben einsetzen. So gelangen wir zu einem mit der Nietzkischen Regel übereinstimmenden Satze, den Schütze folgendermassen fasst:

„Die einfachsten Farbstoffe (die also nur Violett und Blauviolett absorbieren) sind grünlichgelb bis gelb; mit zunehmendem Molekulargewichte geht die Farbe im Allgemeinen in Orange, Rot, Rotviolett, Violett, Blauviolett, Blau, Blaugrün etc. über."

Die Farbenänderung in dieser Reihenfolge bezeichnet Schütze als „Vertiefung" des Farbentons, die entgegengesetzte als „Erhöhung".

Ein Beispiel für diese Verhältnisse bieten die Abkömmlinge des Fluoresceïns. Dieses hat einen Absorptionsstreifen im Blau und sieht deshalb (in der Durchsicht) gelb aus. Durch den Eintritt von Chlor, Brom oder Jod verschiebt sich der Streifen nach dem Grünen zu und zwar in der angegebenen Reihenfolge stärker. Der Stoff erscheint dadurch rot, und zwar um so mehr, je weiter der Streifen nach den langen Wellen vorrückt. Ferner geht der im Grünen liegende Absorptionsstreifen des Rosanilins nach dem Orange und Gelb weiter, wenn man Methyl oder Phenyl einführt und die entsprechenden Abkömmlinge des Rosanilin sind violett oder blaugefärbt.

Die Schützesche Regel ist jedoch, wie bereits erwähnt, nur im allgemeinen giltig. Es giebt eine Reihe von Ausnahmen, bei denen sich die Farbennüance grade in umgekehrter Weise verändert. G. Krüss fand nämlich bei seinen Untersuchungen auch solche Gruppen, die eine Verrückung der Absorption von Rot nach Violett bewirken.

Uebertragen wir diese Erscheinung bei der Absorption auf die Färbung, so sehen wir, dass gewisse Gruppen, entgegengesetzt der Nietzkischen Regel bei ihrer Substitution für Wasserstoff, also trotz erhöhtem Molekulargewichte der Verbindung eine Erhöhung der Nüance hervorbringen. Solche Gruppen bezeichnet Schütze als hypsochrome, und im Gegensatz dazu die übrigen, die den Farbenton vertiefen, als bathochrom.

Folgende Beispiele zeigen uns nun hypsochrome Gruppen und deren Wirkung:

Farbstoff	Nüance
Amino-β-naphtolazobenzol	blau
„ „ „ nitrobenzol	violett
α-Naphtolazobenzol	violett
„ „ sulfonsäure	fuchsinrot

Um auch ein Beispiel für Erhöhung der Faserfärbung zu geben, sei folgendes angeführt:

Leukobase	Nüance des Farbstoffs
Diamidotriphenylmethan	violett
Triamido „ „	fuchsinrot

Auch Wasserstoffaddition bewirkt stets Erhöhung der Farbe, indem die Farbstoffe bei der Reduktion in schwach oder gar nicht gefärbte Verbindungen übergehen, was mit einer Verrückung der Absorption in das Violett und Ultraviolett zusammenhängt.

Wir sehen also, dass die Nitzkische Regel nur mit Einschränkungen gilt. Indem wir diese berücksichtigen, können wir nach Schütze folgende Beziehungen aufstellen:

1. Die Atome oder Atomgruppen bewirken bei ihrem Eintritt in die Molekel eine — innerhalb derselben Farb-

stoffklasse (d. h. für denselben Chromophor) und in demselben Lösungsmittel — charakteristische Vertiefung oder Erhöhung des Farbentons.

2. Die Kohlenwasserstoffradikale wirken stets bathochrom; in homologer Reihe nimmt also die Nüance mit dem Molekulargewicht an Tiefe zu.

3. Ebenso scheint die farbenändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeffschen Reihe mit wachsendem Atomgewicht zuzunehmen.

4. Wasserstoffaddition ist mit einer Erhöhung der Farbe verbunden.

Eine andere Beeinflussung der Farbe zeigt sich bei den isomeren Verbindungen, die oft Unterschiede im Farbenton, auf der verschiedenen Lagerung der Atomgruppen beruhend, aufweisen; so wurden auch solche von Schütze in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen. Ein derartiger Einfluss der Struktur auf die Farbe lässt sich bereits auf Grund der Wittschen Theorie voraussagen. Wenn nämlich das Chromophor der Sitz der Absorption und Farbe ist, so ist leicht einzusehen, dass die durch den Eintritt von Atomen und Atomgruppen in die Molekel bewirkte Farbenänderung, oder die dadurch erzeugte Verrückung der Absorptionsbanden um so grösser ist, je näher die Substitution dem Chromophor stattfand. Es wäre damit ein neues Mittel gegeben, die thatsächlichen Entfernungen der Atome von einander zu messen. In Uebereinstimmung mit den Resultaten von Untersuchungen, die auf anderem Wege die Lösung der gleichen Frage anstrebten, konnte nun Schütze zeigen, dass jene Entfernungen im Allgemeinen den durch die Strukturformel gegebenen Abmessungen annähernd proportional sind. Aus der Zahl der Beispiele greife ich folgendes heraus: p-Toluolazo-α-naphtosulfosäure ist orange, während die entsprechende o-Toluolverbindung, in der also die CH_3-gruppe dem Chromophor $-N=N-$ näher steht, mit fuchsinroter Farbe thatsächlich eine Vertiefung des Farbentons zeigt. Das umgekehrte Verhalten, nämlich

Erhöhung der Nüance bei grösserer Nähe zum Chromophor, zeigen auch hier einige, als hypsochrom bezeichnete Gruppen: So ist die Erhöhung der Nüance bei der m-Nitrobenzolazonaphtoldisulfosäure stärker als in der p-Nitrobenzolazonaphtoldisulfosäure, die kirschrot ist, während die erstere orange ist, obgleich sie die Nitrogruppe in näherer Stellung zum Chromophor hat, als die p-Verbindung. Die gleichen Verhältnisse weisen die Faserfärbungen auf; doch haben sich hier einige Ausnahmen herausgestellt. Die Sulfo- und die Nitrogruppe bewirken nämlich auf der Faser, entgegen ihrem Verhalten in schwefelsaurer Lösung, eine Vertiefung der Nüance, wie z. B. folgender Fall zeigt:

	Benzolazo-	Nitrobenzolazo-
-β-naphtylaminsulfosäure	braungelb	orseillerot

Es wäre nun zu erwarten, dass diese Wirkung in der näheren m-Stellung stärker ist, als in der entfernteren p-Stellung; doch zeigt sich gerade das entgegengesetzte Verhalten:

	p-Nitro-benzolazo-	m-Nitro-benzolazo-
-β-naphtylaminsulfosäure	orseillerot	gelb

Die Gründe für solche Anomalien sind noch nicht völlig aufgeklärt. Nach Schütze könnte man entweder der Faser einen für verschiedene Verbindungen verschiedenen Einfluss auf die Farbe einräumen, was damit gut übereinstimmt, dass sich diese Ausnahmen nur bei der Faserfärbung gezeigt haben, oder aber man müsste seine Zuflucht zu der Annahme nehmen, dass die Atomlagerung bisweilen eine andere ist, als die den gewöhnlichen Strukturformeln entsprechende.

Bisher war nur die Rede von solchen Farbstoffen, die einen Chromophor enthalten. Sind dagegen in einer Ver-

bindung zwei chromophore Gruppen enthalten, so liegen die Verhältnisse in den meisten Fällen wesentlich anders, als wir es bisher gefunden haben. Das Spektrum solcher Verbindungen müssen wir nämlich als eine Uebereinanderlagerung zweier Partialspektren, ihre Farbe als eine Mischung zweier Farben (nämlich der den beiden Chromophoren entsprechenden) ansehen. Nur wenn die letzteren gleich sind und von den Nachbaratomen gleich beeinflusst werden, fallen beide Spektren und damit die Farben genau zusammen; d. h. diese Verbindungen unterliegen denselben Regeln wie die monochromophoren. Handelt es sich dagegen um unsymmetrische Verbindungen, d. h. solche, die zwei gleiche, aber ungleich beeinflusste Chromophore oder zwei ungleiche enthalten, so kann nur allgemein gesagt werden, dass die Nüance der unsymmetrischen Verbindung annähernd gleich derjenigen einer Mischung der beiden zugehörigen symmetrischen ist. Bezeichnen wir z. B. die beiden Chromophore mit A_1 und A_2, die zugehörigen Radikale mit X, Y, Z, so wird ein nach dem Schema $Y—A_1—X—A_2—Z$ zusammengesetzter Farbstoff denjenigen Farbenton zeigen, der einer Mischung der symmetrischen Farbstoffe $Y—A_1—X—A_2—Y$ und $Z—A_1—X—A_2—Z$ entspricht. Sind die letzteren gleich gefärbt, so muss auch die asymmetrische Verbindung gleiche Farbe zeigen, was folgendes Beispiel bestätigt:

Diphenyldiazosulfanilsäure Diphenyldiazonaphtionsäure	blau
Asymmetrische Verbindung	

Liegen dagegen die Absorptionsbanden, also auch die Farben der beiden symmetrischen Verbindungen nahe beieinander, so kann man ohne merklichen Fehler statt der beiden Banden eine einzige annehmen; dann liegt die Farbe der Mischung beider, und damit auch die der zugehörigen unsymmetrischen Verbindung zwischen denen der beiden symmetrischen, wie auch folgendes Beispiel zeigt:

Diphenyldisazo-α-naphtolsulfosäure	violett
Diphenyldisazonaphtionsäure	rot
Asymmetrische Verbindung	rotviolett

Naturgemäss entsprechen derartige Verbindungen mit zwei gleichen, aber ungleich beeinflussten, oder mit zwei ungleichen Chromophoren nicht mehr den Gesetzen der monochromophoren, und man wird, um diese auch hier bestätigt zu finden, die beiden Absorptionsbanden einzeln untersuchen müssen. Liegen dieselben nahe beieinander, so sind hierbei irrtümliche Schlüsse unvermeidlich. Sind die Banden dagegen genügend weit von einander entfernt, so wird man aus den Aenderungen der Absorption leicht Schlüsse auf die Aenderung der Constitution ziehen können. Bezeichnen z. B. in einem Disazofarbstoff vom Schema: $Y—A_1—X—A_2—Z$ Y und Z zwei Amine oder Phenole, so kann man beim Eintreten eines Substituenten durch Untersuchung der Absorptionsverschiebung feststellen, in welchem der beiden Amine oder Phenole die Substitution erfolgt ist, da die Absorptionsbande des diesem entsprechenden Chromophors eine Verschiebung aufweisen wird.

Eine praktische Anwendung können die geschilderten Ergebnisse der Schützeschen Arbeit insofern finden, als sie es ermöglichen, mehr oder weniger weitgehende Schlüsse auf die Constitution einer unbekannten Verbindung, welche ein Amin enthält, zu ziehen, wenn man sie in einen Azofarbstoff verwandelt und dann spektralanalytisch untersucht. Andererseits ist dem Farbentechniker ein Mittel an die Hand gegeben, durch Einführung von Atomen oder Atomgruppen in einen bekannten Farbstoffe neue von im voraus bestimmbarer Nüance zu erzeugen.

Nur in einem Falle gelingt es nicht, trotz erheblicher Aenderung eines Bestandteils eines Farbstoffs eine Aenderung in der Farbe nachzuweisen, nämlich bei den verdünnten Lösungen der Salze. Diese scheinbare Abweichung von der Schützeschen Regel findet ihre Erklärung in der Theorie der Lösungen. Bekanntlich existieren die salzartigen Stoffe

in wässriger Lösung nicht als solche, sondern mehr oder weniger in ihre Jonen gespalten. Während in Salzlösungen von endlicher Concentration nun mindestens drei Arten von Bestandteilen vorhanden sind, nämlich unzersetzte Molekeln und die beiden Jonen, und somit das Absorptionsspektrum aus drei Spektren zusammengesetzt sein wird, tritt bei zunehmender Verdünnung der Fall ein, dass das Salz praktisch vollständig in seine Jonen gespalten ist. Die Eigenschaften einer solchen Lösung setzen sich dann additiv aus denen der Jonen zusammen, also wird auch ihr Spektrum die Summe der Spektren der beiden Jonen sein. Tritt nun noch die weitere Vereinfachung ein, dass das eine Jon farblos ist, so werden sämtliche Salze, die das andere gefärbte Jon mit beliebigen farblosen Jonen bildet, dasselbe Spektrum und damit auch dieselbe Farbe haben müssen.

Mit diesem Schlusse stand nun eine Angabe von G. Krüss[1]) und O. Knoblauch[2]) im Widerspruch, wonach beim Eosin zwar das Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Baryumsalz die Absorption an derselben Stelle hätten, dass dagegen die Salze der Schwermetalle sie nach Blau verschoben zeigten. Um diesen Widerspruch aufzuklären, hat W. Ostwald[3]) diese Frage in einer Arbeit: „Ueber die Farbe der Jonen“ einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die hierzu nötigen Messungen, die sich auf dreihundert Fälle erstreckten, wurden einerseits mit dem Auge ausgeführt, andererseits wurden zur Controlle, und um etwaige subjektive Täuschungen zu vermeiden, auch photographische Aufnahmen der Spektra gemacht. Zur Untersuchung gelangte eine Reihe von Salzen der Uebermangansäure, des Fluoresceïns, des Eosins, der Rosolsäure u. s. w. In allen Fällen erhielt Ostwald das übereinstimmende Resultat, dass die Spektra der verschiedenen Salze mit demselben farbigen Jon identisch waren. In

[1]) Physik. Chem. 2, 320.
[2]) Wied. Ann. 43, 767.
[3]) Physik. Chem. 9, 579.

einigen Fällen, in denen sich eine Abweichung von dieser einfachen Beziehung feststellen liess, wurde als Ursache für dieselbe einerseits im Falle schwacher Basen und Säuren die Hydrolyse erkannt, andererseits die Bildung nicht löslicher und demgemäss nicht dissociierender Salze. Das Ergebnis der Ostwaldschen Arbeit ist also eine Bestätigung der oben erwähnten aus der Dissociationstheorie zu ziehenden Schlussfolgerung: Die Spektra und damit auch die Farben der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Jon sind identisch.

Die im Vorstehenden zusammengefasste wissenschaftliche Ausbeute hinsichtlich der Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Constitution ist eine noch recht bescheidene. Um so bemerkenswerter ist es, dass sich gerade bei der Betrachtung der Absorptionserscheinungen und Farben von Körpern, die für gewöhnlich als ungefärbt gelten, deutliche Gesetzmässigkeiten herausgestellt haben. Diese Erkenntnis verdanken wir Untersuchungen von W. Spring,[1]) welche auf Grund der Beobachtung unternommen wurden, dass solche organische Körper, die in gewöhnlicher Schichtendicke betrachtet farblos erscheinen, Färbungen aufweisen, wenn man sie in einer Schicht untersucht, die dick genug ist, um die Absorption des Lichts direkt bemerkbar zu machen. Es war nun anzunehmen, dass dies der Fall sein würde bei den einwertigen Alkoholen; denn diese lassen sich auf Grund ihrer bereits bekannten Eigenschaften als Homologe des Wasser auffassen, das ja nur in geringer Schichtendicke ungefärbt erscheint. Die Alkohole enthalten gleich dem Wasser eine Hydroxylgruppe und lassen sich vom Wasser ableiten durch Ersatz des Wasserstoffs durch ein von einer Verbindung zur andern stetig grösser werdendes Kohlenstoffradikal, wie die folgenden Formeln deutlich zeigen:

[1]) Bulletins de l'Académie royale de Belgique: 31, 246, 33, 165.

$H\,OH$ Wasser
$CH_3\,OH$ Methanol
$C_2H_5\,OH$ Aethanol
$C_3H_7\,OH$ Propanol.

Man kann also diese Reihe als eine homologe bezeichnen und erwarten, dass die Alkohole gleich dem Wasser die Eigenschaft der Färbung in grösserer Schichtendicke zeigen werden.

Die Untersuchung hat nun thatsächlich die Richtigkeit dieser Ueberlegung bewiesen. Die Alkohole sind, wie das Wasser, gefärbt und ihre Farben stehen zu der des Wassers und zu einander in einem gewissen Verhältnis, wie dies von einer Eigenschaft einer homologen Reihe vorauszusehen war.

Springs Versuche erstreckten sich zunächst auf drei Alkohole, den Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, weil diese leicht in der erforderlichen grösseren Menge und in unanfechtbarer Reinheit darzustellen sind. Der zu untersuchende Alkohol wurde nach sorgfältiger Reinigung in ein 26 m langes Rohr gefüllt und zunächst mit blossem Auge, dann mit Hilfe eines Spektroskops untersucht, während ein ebenso langes, mit reinem Wasser, in dem zur Verhinderung von Pilzbildung etwas Quecksilberchlorid gelöst war, gefülltes Rohr zur Vergleichung diente.

Die Untersuchung ergab nun folgendes Resultat: Keiner der drei Alkohole ist farblos. Methylalkohol zeigte eine grünstichige blaue Farbe, ebenso Aethylalkohol, aber mit einer weniger warmen Nüance; Amylalkohol ist grünlich gelb gefärbt. Die ganz reinblaue Farbe, die das Wasser zeigt, ändert sich also regelmässig derart, dass sie sich mehr und mehr mit Gelb mischt, je höher man in der homologen Reihe aufsteigt.

Bei einem Vergleich der Stärke der Färbungen des Wassers, des Methyl- und des Aethylalkohols mittels einer Kupferchloridlösung, stellte es sich heraus, dass zwischen der Farbe des Wassers und der des Methylalkohols ein

sehr viel grösserer kolorimetrischer Unterschied besteht, als zwischen diesem Alkohol und seinem nächst höheren Homologen. Zweifellos ist diese Aenderung der Intensität der blauen Färbung auf den Einfluss zurückzuführen, den die Gegenwart der Kohlenstoffkette ausübt.

Dieser Schluss wurde durch die spektroskopische Untersuchung des Wassers und der Alkohole bestätigt. Das Spektrum des Wassers ist gut bekannt. Nach Beobachtungen von Vogel, Loret und Sarasin und Boas ist das Rot wenig ausgesprochen, das Gelb abgeschwächt, Grün dagegen sehr hell; Blau erscheint vollständig, während Violett nur teilweise durchgelassen wird. Nun fand Spring im Spektrum der drei untersuchten Alkohole gleichfalls Absorption im Rot und Gelb, die ungefähr ebenso stark war, wie beim Wasser; dazu trat aber stärkere Absorption im Violett, die mehr und mehr wuchs, je mehr die Kohlenstoffkette vorherrschte, so dass beim Amylalkohol das Violett bereits völlig ausgelöscht war, und die erste farbige Stelle des Spektrums im Blau lag. Daraus ergiebt sich ohne weiteres, dass die in allen vier Fällen gleich stark auftretende Absorption im Rot und Gelb und die damit zusammenhängende blaue Färbung durch eine dem Wasser und den Alkoholen gemeinsame Gruppe, also die Hydroxylgruppe bewirkt werden muss, während die Kohlenstoffketten das Violett und Blau absorbieren, und zwar im Verhältnis der Zahl der Kohlenstoffatome, indem sie dadurch der blauen Farbe eine grünliche Nüance geben.

Hiermit stimmt das Resultat einer Untersuchung gut überein, die an einem Kohlenwasserstoffe, d. h. einem Körper ohne Hydroxylgruppe gemacht wurde. Zu diesem Zwecke wurde gut gereinigtes Ligroïn verwandt und zwar die Fraktion von 60—110°, was einem Kohlenwasserstoffgemisch von C_6H_{14}—C_8H_{18} entspricht. Diese Flüssigkeit zeigte in dem 26 m langen Rohre tiefgelbe Farbe, ohne den geringsten Stich ins grünliche, und im Spektrum war das Violett und Blau völlig ausgelöscht. Das Fehlen einer Hydroxylgruppe bedingt also den Mangel der blauen Farbe,

während auch hier die Kohlenstoffkette die Absorption des Violett, die sich bei dem hohen Gehalt des Ligroïns an Kohlenstoffatomen auch schon auf das Blau erstreckt, bewirkt.

Spring hat diese Untersuchungen in seiner zweiten bereits erwähnten Arbeit wiederholt und erweitert. Die Beobachtungen wurden auf 51 Verbindungen ausgedehnt und ergaben dasselbe Resultat: Die sogenannten farblosen organischen Körper sind in genügender Schichtendicke betrachtet gelb, wenn sie keine Hydroxylgruppe enthalten. Im anderen Falle sind sie blau, blaugrün, grün oder grüngelb, je nach dem Einfluss der Kohlenstoffkette auf die Hydroxylgruppe oder -gruppen. So ist eine Zuckerlösung, weil sie 5 OH gruppen enthält, blau trotz der Kette von 6 Kohlenstoffatomen, während der Amylalkohol grüngelb ist, obgleich er nur 5 Kohlenstoffatome enthält.

Aehnlich wie bei den Alkoholen, die wir als Homologe des Wassers betrachten konnten, liegen die Verhältnisse bei den Essigsäureestern, die als Homologe der Essigsäure anzusehen sind. Während noch der Methylester blau ist, erscheint beim Aethylester die grüne Nüance, um mehr und mehr in gelb überzugehen, je länger die Kohlenstoffkette wird, deren Einfluss wir also auch hier im gleichen Sinne wie bei den Alkoholen beobachten können.

Mit die wichtigsten Farbstoffe sind die Azokörper. In dem nun folgenden experimentellen Teile sind einige mit Hilfe des Dimethyl-m-toluidins, das bisher zu derartigen Versuchen noch nicht benutzt worden ist, dargestellte Farbbasen dieser Gruppe beschrieben.

Experimenteller Teil.

Lässt man auf ein Gemisch aequivalenter Mengen der salzsauren Salze des Anilins und des Dimethylanilins salpetrige Säure einwirken, so bildet sich im Wesentlichen einerseits Diazobenzolchlorid, andererseits salzsaures Nitrosodimethylanilin. Der Prozess gewinnt jedoch eine ganz andere Gestalt, wenn man ein ebenfalls im Verhältnis gleicher Moleküle bereitetes Lösungsgemisch der eben erwähnten Salze der Einwirkung einer alkalischen Natriumnitritlösung unterwirft. In diesem Falle entsteht Dimethylamidoazobenzol gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + C_6H_5 . N(CH_3)_2 . HCl + NaNO_2 + NaOH = C_6H_5 . N = N . C_6H_4 . N(CH_3)_2 + 2\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Durch Ersatz des Dimethylanilins durch Dimethyl-m-toluidin und durch Variation des primären Amins bin ich nach dieser Reaktion zu den im folgenden beschriebenen Azokörpern gelangt.

Das zu den Versuchen nötige Dimethyl-m-toluidin ist bereits bekannt und seine Darstellung aus m-Toluidin und Jodmethyl von P. Monnet, F. Reverdin und E. Nölting[1]) beschrieben.

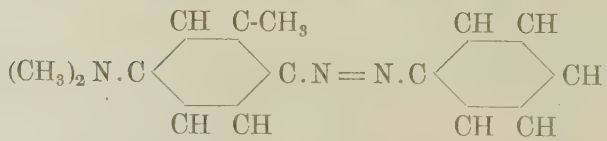
Diese Darstellungsmethode stellte sich nach einigen Aenderungen folgendermassen dar: In 50 g Toluidin, die sich in einem mit Kühler versehenen Kolben befanden, wurden allmählich bei Gegenwart von etwas Kalilauge

[1]) Ber. 9, 2280.

150 g Jodmethyl eingetragen und dann kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. So erhält man neben Trimethyltolylammoniumjodid völlig reines Dimethyl-m-toluidin. Um letzteres abzuscheiden, wurde das Reaktionsprodukt zunächst mit Wasser versetzt, mit Kalilauge übersättigt und das hierbei entstehende Oel mit Aether extrahiert. Der aetherische Auszug hinterlässt nach dem Trocknen mit geschmolzenem Kaliumkarbonat und dem Abdunsten des Aethers das Dimethyl-m-toluidin, das durch Destillation gereinigt wird. Der Siedepunkt liegt bei 206—208°. Die alkalische Lösung, die das Jodid enthält, wird stark angesäuert und daraus mit Ferrocyankalium das Trimethyltolylammonhydrat als saures Ferrocyanat gefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit wässriger Kupfersulfatlösung zersetzt, das Kupfer und die Schwefelsäure mit Baryt gefällt und ein etwaiger Ueberschuss dieses Reagenzes durch Einleiten von Kohlendioxyd entfernt. Man erhält so eine Lösung von reinem Trimethyltolylammoniumhydrat, die stark eingedampft und dann der Destillation unterworfen wird, wobei sie sich in Methylalkohol und Dimethyltoluidin spaltet, das von dem mit übergehenden Wasser abgehoben und durch Destillation gereinigt wird.

I.

Dimethyl-m-toluidinazobenzol.



Zur Darstellung des Dimethyl-m-toluidinazobenzols wurde folgendermassen verfahren: Es wurden zunächst 7,4 g Natriumnitrit und 4 g Aetznatron in 54 g Wasser gelöst. Hierauf wurde in der folgenden Weise eine Lösung von 10 g Anilin und 14,5 g Dimethyl-m-toluidin in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure hergestellt:

Aromatische Basen können nicht in der gleichen Weise wie Kali, Natron oder Ammoniak mit Salzsäure neutralisiert werden, indem man dieselben allmählich mit der Säure versetzt und mit Lakmuspapier prüft, wann die Flüssigkeit gerade eben sauer wird, da infolge des schwach basischen Charakters jener Amine deren Chlorhydrate so weit hydrolytisch gespalten sind, dass sie gleich von Beginn des Neutralisierens an eine saure Reaktion geben. Mit Hilfe von Fuchsinpapier ist es jedoch möglich, zu entscheiden, wann die Neutralisation beendet ist. Das rote Fuchsinpapier besitzt nämlich die Eigenschaft, durch Salzsäure entfärbt zu werden, indem das einsäurige rote Fuchsin in ein farbloses mehrsäuriges Salz übergeht. Dies tritt aber erst in dem Moment ein, wo wirklich Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Vorher wird sich das Fuchsin nicht entfärben, da das entstehende mehrsäurige Salz sofort wieder hydrolytisch gespalten wird. Die Entfärbung des Fuchsins, d. h. thatsächliche Bildung des mehrsäurigen Salzes ist erst möglich, wenn eine Menge Salzsäure vorhanden ist, die genügt, um den Einfluss der Hydrolyse zurückzudrängen. Dieser Fall tritt aber erst nach erfolgter Absättigung des Amins ein. Um nun die obigen 10 g Anilin und 14,5 g Dimethyltoluidin zu neutralisieren, wurden sie mit 36 g Wasser versetzt und allmählich kleine Quantitäten konzentrierte Salzsäure unter Umrühren hinzugefügt, indem nach jedesmaligem Zusatze geprüft wurde, ob Fuchsinpapier noch nicht entfärbt wurde.

Die so erhaltene Lösung wurde gut abgekühlt und allmählich zu der bereits vorher dargestellten alkalischen Natriumnitritlösung hinzugefügt. Während dieser Operation wurde die Flüssigkeit mit einem Glasstabe gerührt und durch Kühlen mit kaltem Wasser oder Eis ein Steigen der Temperatur über 15° verhindert, was auf die Reaktion störend einwirken würde.

Der Eintritt der Reaktion machte sich durch die Abscheidung eines roten Oeles bemerkbar, das auf der Flüssigkeit schwamm, das aber auch nach längerem Stehen nicht,

wie ich gehofft hatte, zum Erstarren zu bringen war. Ich versuchte daher zunächst das salzsaure Salz abzuscheiden, was mir auch durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure zu der Flüssigkeit gelang.

Salzsaures Salz.

Es fiel zunächst ein schwacher roter Niederschlag, der sich nach mehrstündigem Stehen so vermehrte, dass die ursprüngliche Flüssigkeit ein breiartiges Aussehen hatte. Hierauf wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Analyse ergab die Reinheit der Substanz. Es lag das salzsaure Salz mit einem Molekül Wasser vor. Das Salz stellt ein dunkelrotbraunes Pulver dar, das in Alkohol, Aether und Salzsäure löslich ist. Schon bei schwachem Erhitzen mit Wasser tritt hydrolytische Spaltung in die zugehörige Base und Salzsäure ein, was sich dadurch zeigt, dass auf der Oberfläche des Wassers ein rotes Oel erscheint, und was darauf schliessen lässt, dass das Dimethyltoluidinazobenzol eine sehr schwache Base ist. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt nach vorherigem Sintern bei 165—166°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1075 g Substanz gaben 0,2421 g CO_2 und 0,0620 g H_2O,

II. 0,1309 g Substanz gaben 16,7 ccm N bei 759 mm Druck und 21°,

III. 0,2099 g Substanz gaben 0,1038 g AgCl.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{15}H_{20}NClO$	I.	II.	III.
C = 61,32%	61,43%	—	—
H = 6,81%	6,75%	—	—
N = 14,31%	—	14,60%	—
Cl = 12,09%	—	—	12,22%

Eine Wasserbestimmung gelang nicht, da mit dem Wasser stets etwas Substanz mitgerissen wurde.

Dimethylmetatoluidinazobenzol.

Um jetzt das Dimethyl-m-toluidinazobenzol selbst abzuscheiden, wurde folgendermassen verfahren: Das salzsaure Salz wurde mit Natronlauge übergossen und ein wenig erwärmt. Hierbei wurde ein rotes Oel abgeschieden, das auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwamm, während diese selbst nur schwach rot gefärbt war. Nach dem Erkalten wurde das Oel mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Nacht mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Um nun den Aether in der Kälte zu verdunsten, wurde die Lösung in einer Glasschale in einen Vacuumexsiccator gebracht, der evacuiert wurde, wodurch der Aether abdestillierte, während ein rotes schwerflüssiges Oel zurückblieb. Indem dieses im Vacuum verblieb, schieden sich nach einiger Zeit dunkelrote Nädelchen aus, und nach längerem Stehen erstarrte die ganze Masse. Die Krystalle wurden zur Entfernung der anhaftenden Schmieren auf einen Thonteller aufgestrichen und hierauf aus Alkohol umkrystallisiert, oder auch nach dem Lösen in heissem Alkohol durch Zusatz von Wasser, in dem der Körper ganz unlöslich ist, wieder gefällt. Hierbei kamen schöne hellrote glänzende Nadeln heraus. Wenn das Oel im Vacuum nicht erstarrte, was auch einige Male vorkam, so wurde es in ziemlich viel warmem Alkohol gelöst und ein Teil desselben in der Kälte verdunstet, wobei sich der Körper allmählich fest abschied. In besonders schöner Form wurde der Körper erhalten, als grössere Mengen in viel Alkohol gelöst, und der Alkohol im Vacuumexsiccator langsam verdunsten gelassen wurde. Hierbei schieden sich Krystallaggregate aus, bei denen die einzelnen roten Nadeln, die ungefähr $^1/_2$ cm lang waren, an einem Ende mit einander verwachsen waren und von einem Punkte ausgingen, wie die Radien einer Halbkugel.

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in warmem Wasser, mit schön roter Farbe löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 66°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,1335 g Substanz gaben 0,3689 g CO_2 und 0,0913 g H_2O,

II. 0,1091 g Substanz gaben 17,0 ccm N bei 767 mm Druck und 22,5°,

III. 0,1970 g Substanz gaben 30,9 ccm N bei 745 mm Druck und 22°.

Berechnet für	Gefunden		
$C_{15}H_{17}N_3$	I.	II.	III.
C = 75,31%	75,36%	—	—
H = 7,12%	7,59%	—	—
N = 17,57%	—	17,86%	17,53%

Platindoppelsalz.

$[(CH_3)_2 N C_6 H_3 (CH_3).N = N.C_6 H_5 HCl]_2 PtCl_4$.

Zu der konzentrierten alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes wurde eine entsprechende Menge Platinchlorid in 10% wässriger Lösung hinzugefügt. Dabei schied sich sofort ein amorpher dunkelbrauner Niederschlag ab, der abgesaugt und mit kaltem Wasser, in dem das Doppelsalz unlöslich ist, gut ausgewaschen wurde, wobei bereits völlige Reinigung erfolgte, wie die Analyse ergab. Zum Krystallisieren war das Salz, ebenso wie die später zu beschreibenden Platindoppelsalze der analogen Verbindungen nicht zu bringen. Beim Erhitzen mit Wasser erfolgte Reduktion. Bei der Schmelzpunktsbestimmung sinterte das Salz von ungefähr 200° an stark zusammen, war aber bei 280° noch nicht geschmolzen.

Bei der Analyse des im Vacuumexsiccator getrockneten Salzes gaben 0,1414 g Substanz 0,0316 g Pt:

Berechnet	Gefunden
Pt = 21,98%	22,34%.

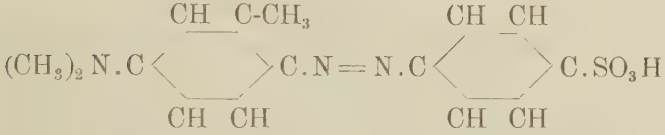
Golddoppelsalz.

Bei Zusatz der berechneten Menge Goldchlorid in wässriger Lösung zu der alkoholischen Lösung des salzsauren

Salzes erfolgte sofort der Niederschlag eines amorphen rotbraunen Körpers, der in Alkohol löslich, jedoch nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Da mehrere Analysen des gut mit Wasser ausgewaschenen Körpers keine einheitlichen Resultate ergaben und auch kein glatter Schmelzpunkt zu bestimmen war, so ist anzunehmen, dass hier kein homogener Körper vorlag.

II.

Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfosäure.



Um zu der Sulfonsäure des im Vorstehenden beschriebenen Körpers zu gelangen, wurde folgender Weg eingeschlagen. 15 g auf dem Wasserbade getrocknete Sulfanilsäure wurden in einer Lösung von 5,25 g entwässerter Soda in 225 ccm Wasser aufgelöst und mit einer Lösung von 6,3 g reinem Natriumnitrit in 30 ccm Wasser versetzt. Zur Diazotierung der Sulfanilsäure wurde dann unter guter Kühlung soviel Salzsäure hinzugefügt, wie 3,75 g reinem HCl entspricht. Vorher war bereits in der oben beschriebenen Weise eine Lösung von 12 g Dimethyltoluidin und 37 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge von Salzsäure hergestellt worden. Diese Lösung wurde dann zu der Diazolösung hinzugefügt und diese Mischung mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, wodurch sich nach einiger Zeit das Natriumsalz der gewünschten Dimethyl-m-toluidinazobenzosulfosäure abschied. Dieses wurde abfiltriert und auf einem Thonteller getrocknet. Durch Aussalzen des Filtrates konnte noch mehr von dem Salze gewonnen werden. Dieses stellt einen braunen Farbstoff dar, der in Wasser mit brauner Farbe, die durch

Säuren in rot übergeht, äusserst leicht löslich, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin ist.

Um hieraus die Säure selbst abzuscheiden, wurde das Natrium in heissem Wasser gelöst und hierzu Salzsäure gesetzt, wobei die Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfonsäure ausfiel. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen. Da die Analyse jedoch noch kein genaues Resultat ergab, so wurde der Körper zur Reinigung in verdünnter Natronlauge aufgenommen und aus der klaren heissen Lösung durch allmähliche Zugabe von Salzsäure wieder abgeschieden, abgesaugt und längere Zeit mit Wasser gewaschen. Krystalle waren nicht erhalten worden. Bei 110° getrocknet, stellt die Säure ein rotbraunes Pulver dar, das in Wasser, ebenso wie in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie Alkohol, Methylalkohol, Chloroform etc. nur wenig löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich ist, so dass eine Umkrystallisation daraus nicht möglich war. Beim Erhitzen im Röhrchen erweichte der Körper bei 210° und verkohlte allmählich bis 225°.

Jetzt ergab die Analyse ein richtiges Resultat; die etwas zu hohe Zahl für Wasserstoff ist durch ausserordentlich grosse Hygroskopicität zu erklären. Der Körper verbrannte nur sehr schwer, grössenteils erst im Sauerstoffstrome.

Die Verbrennung ergab in 0,1312 g Substanz 0,2724 g CN_2 und 0,0700 g H_2O:

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3SO_3$	Gefunden
C = 56,42%	56,62%
H = 5,33%	5,92%.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0,1514 g Substanz bei 745 mm Druck und 18° 17,6 ccm N:

Berechnet	Gefunden
N = 13,17%	13,23%.

Das Bariumsalz wurde aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes als hellrotbrauner Niederschlag ausgefällt. Es ist in Wasser schwer löslich. Zur Umkrystallisation

wurde es in viel heissem Wasser aufgelöst und die Lösung stark eingedampft. Hierbei krystallisierte es in glänzenden braunen Kryställchen aus, die sich unter dem Mikroskop als sechsseitige Tafeln erwiesen.

Die Analyse des nicht umkrystallisierten, bei 100° getrockneten Salzes ergab bereits die Reinheit:

0,0849 g Substanz gaben 0,0258 g $BaOS_4$.

Berechnet	Gefunden
Ba = 17,72%	17,86%.

Auch das Calcium-, Silber- und Kupfersalz wurden dargestellt.

III.

Reduktion der Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfonsäure.

Bisher war stillschweigend angenommen worden, dass in der Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfonsäure die Azogruppe in Parastellung zur Dimethylamidogruppe steht. Diese Annahme beruht auf der allgemeinen Regel, dass bei der Kombination einer Diazoverbindung mit einem Amin in den meisten Fällen das zur Amidogruppe in p-Stellung befindliche Wasserstoffatom substituiert wird, während, wenn die Parastellung besetzt ist, das o-Wasserstoffatom mit dem Säurerest austritt. Um jedoch diese Frage in jedem einzelnen Falle genau zu entscheiden, ist es nötig, die Reduktionsprodukte der Azokörper einer Untersuchung zu unterziehen. Bei einer energischen Reduktion, am besten in saurer Lösung mit Zinnchlorür, wird nämlich die doppelte N = N bindung gelöst, und indem sich 4 Wasserstoffatome anlagern, werden je ein Molekül zweier primärer Amine gebildet. In unserem Falle würde also die in folgender Gleichung ausgedrückte Reaktion vor sich gehen:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\N=N.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2\end{matrix} + 2H_2 =$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\NH_2\end{matrix} + C_6H_3(CH_3)\!<\!\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass man bei der Reduktion einerseits das Amin, welches diazotiert wurde, hier also die Sulfanilsäure, zurückgewinnt, dass aber andererseits in die zweite Komponente eine Amidogruppe eingeführt ist. Untersucht man nun, welche Konstitution dies zweite Spaltungsprodukt besitzt, so ist damit auch die Konstitution des Azofarbstoffes bewiesen.

Es wurde daher die Reduktion der Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfonsäure vorgenommen. Wenn nun die oben erwähnte Regel, dass die Substitution durch den Diazokörper gewöhnlich in p-Stellung zur Amidogruppe vor sich geht, auch in unserm Falle Geltung hat, so musste man bei der Spaltung zu einem p-Amidodimethyl-m-toluidin gelangen, das bereits von Wurster und Riedel[1]) auf anderem Wege, und zwar durch Reduktion von Nitrosodimethyl-m-toluidin dargestellt und beschrieben ist, und das nach einer weiteren Untersuchung Riedels[2]) die beiden Amidogruppen in p-Stellung zu einander hat.

Die Reduktion wurde in folgender Weise vorgenommen: Das Natriumsalz der Dimethylamido-m-toluidinazobenzolsulfonsäure wurde unter Erwärmen in wenig Wasser gelöst und heiss solange mit einer Lösung von 1 Teil Zinnchlorür in $1^1/_2$ Teilen konzentrierter Salzsäure versetzt, bis der zunächst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hatte und die Flüssigkeit eine hellrosa Farbe annahm, so dass die Reduktion als beendigt angesehen werden konnte. Diese Lösung wurde gut abgekühlt, wobei sich, namentlich beim Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab, Sulfanilsäure abschied, die über etwas Asbest abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt und so lange mit Natronlauge versetzt, bis der anfangs ausgeschiedene Niederschlag, der aus Oxydhydraten des Zinns besteht, sich fast völlig wieder gelöst hatte. Hierauf wurde einige Male mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit

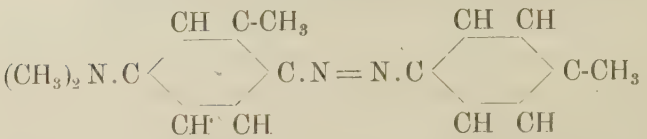
[1]) Ber. 12, 1801.
[2]) Ber. 13, 126.

geschmolzenem kohlensauren Kali getrocknet und der Aether abgedunstet. Hierbei blieb nur eine kleine Quantität eines dunkelgefärbten Oeles zurück, das das p-Amidodimethyl-m-toluidin darstellen sollte, das jedoch, jedenfalls in Folge von Verunreinigungen, keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte und auch nicht zum Erstarren zu bringen war. Trotzdem gelang es, den erhaltenen Körper mit dem Amidodimethyltoluidin zu identifizieren, indem ich das Acetylderivat darstellte, das durch Umkrystallisation gereinigt werden konnte und nun dieselben Eigenschaften zeigte, wie das von Wurster und Riedel beschriebene. Dieses Acetylderivat bildete sich beim Versetzen des bei der Reduktion erhaltenen Oeles mit Essigsäureanhydrid als eine zunächst dunkelschwarze feste Masse, aus der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroïn schöne weisse Nadeln erhalten wurden, die beim Trocknen auf dem Wasserbade eine bläuliche Farbe annahmen. Sie zeigten den Schmelzpunkt bei 156°, während von Wurster und Riedel 158° angegeben werden. Es war damit die Identität beider Körper höchst wahrscheinlich geworden. Ausser Frage wurde sie gestellt, als auch die Analyse des aus der alkoholischen Lösung des Acetylderivates mit Platinchlorid gefällten Platinsalzes ein gleiches Ergebnis zeigte, wie die von Wurster und Riedel angegebene: Ich fand 22,42% Pt, während von Wurster und Riedel 22,44% gefunden wurden und 22,82% die für $(C_{11}H_{15}N_2OCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$ berechnete Menge ist.

Es ist hiermit der Beweis geliefert, dass die Dimethyl-m-toluidinazobenzolsulfosäure thatsächlich, wie zu erwarten war, bei der Reduktion p-Amidodimethyl-m-toluidin liefert und dass also ihre oben angegebene Konstitution die richtige ist.

IV.

Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluol.



Um das Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluol zu gewinnen, wurde in der gleichen Weise verfahren wie beim Dimethyl-m-toluidinazobenzol. Es wurde eine Lösung von 6,5 g Natriumnitrit und 3,5 g Aetznatron in 46,5 g Wasser bereitet und zu dieser allmählich und unter gutem Kühlen und stetigem Umrühren eine Lösung von 10 g p-Toluidin, 12,6 Dimethyl-m-toluidin und 31 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure zugesetzt. Während dieser Operation fiel zunächt ein gelber Niederschlag aus, der sich jedoch nach kurzer Zeit in ein dunkelrotes auf der Flüssigkeit schwimmendes Oel verwandelte.

Bereits nach kurzer Zeit fing dieses Oel an zu erstarren und konnte durch zweitägiges Stehen an einem kühlen Orte fast vollständig zu einer festen ziegelroten Masse umgewandelt werden, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und kann aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Beim langsamen Erkalten fällt das Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluol dann in schönen glänzenden hellroten Nadeln aus. Es ist ganz unlöslich in Wasser, dagegen löslich ausser in Alkohol in Benzol, Aether, Ligroïn und Aceton. Die aus Alkohol umkrystallisierte Verbindung schmilzt bei 121°.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,1346 g Substanz 0,3757 g CO_2 und 0,0945 g H_2O,
II. 0,1373 g Substanz 20 ccm N bei 744 mm Druck und 18°.

Berechnet für $C_{16}H_{19}N_3$	Gefunden I.	II.
C = 75,88%	76,12%	—
H = 7,50%	7,80%	—
N = 16,60%	—	16,56%.

Salzsaures Salz.

$(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N=N.C_6H_4(CH_3), HCl.$

Das salzsaure Salz entsteht beim Eindampfen des Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluols mit Salzsäure. Es ist löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn. Aus Alkohol krystallisiert es, jedoch erst nach starkem Einengen in rotbraunen astartig verzweigten Nädelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.

Bei der Analyse des im Vacuumexsiccator getrockneten Salzes gaben:

0,2901 g Substanz 0,1428 g AgCl.

Berechnet	Gefunden
Cl = 12,27%	12,17%.

Platindoppelsalz.

$[(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N=N.C_6H_4(CH_3), HCl]_2 PtCl_4.$

Beim Versetzen einer konzentrierten alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit der entsprechenden Menge Platinchloridlösung fiel sofort das Doppelsalz in Form eines dunkelvioletten amorphen Niederschlages, der abgesaugt und mit Wasser zur Entfernung des überschüssigen Platinchlorids gewaschen wurde. Das Doppelsalz ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol dagegen löslich. Zum Krystallisieren war es nicht zu bringen.

Eine Platinbestimmung, die mit dem gut ausgewaschenen und im Vacuumexsiccator getrockneten Salze ausgeführt wurde, ergab die Reinheit des Körpers:

0,1595 g der Substanz gaben 0,0336 g Pt.

Berechnet	Gefunden
Pt = 21,27%	21,03%.

Schwefelsaures Salz.

$(CH_3)_2\,N.C_6\,H_3\,(CH_3).N=N.C_6\,H_4\,(CH_3),\,H_2SO_4$.

Das Salz wurde in der folgenden Weise hergestellt: Das Dimethyl-m-toluidinazo-p-toluol wurde mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der hierbei gebildete Körper wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Als geeignetstes Krystallisationsmittel erwies sich der Methylalkohol, in dem das Salz in der Hitze leicht löslich ist. Aus der roten Lösung fiel es beim Erkalten in schönen grünlichen Nädelchen aus, die auf dem Wasserbade getrocknet wurden.

In Methylalkohol, Aethylalkohol und Aceton ist das Salz löslich, dagegen unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen im Röhrchen schmilzt es bei 201°.

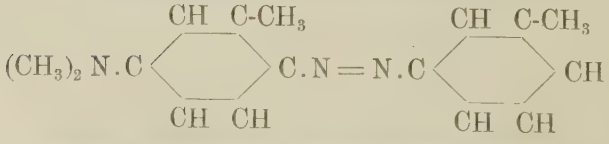
Die Schwefelsäurebestimmung konnte erst nach Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen im geschlossenen Rohr mit Salpetersäure vorgenommen werden, da bei der einfachen Fällung störende Nebenreaktionen vor sich gingen, die das Resultat der Analyse wesentlich beeinträchtigten.

0,1895 g Substanz gaben dann 0,1274 g $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden
$H_2SO_4 = 27{,}92\%$	$27{,}69\%$.

V.

Dimethylamidoazo-m-toluol.



Um das mit dem soeben beschriebenen Körper isomere Dimethylamidoazo-m-toluol darzustellen, wurde zu einer

Lösung von 3,25 g Natriumnitrit und 1,75 g Aetznatron in 25 g Wasser allmählich unter gutem Kühlen und stetigem Umrühren eine Lösung von 5 g m-Toluidin, 6,3 g Dimethyl-m-toluidin und 15 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure zugesetzt. Der Eintritt der Reaktion machte sich dadurch bemerkbar, dass sich eine dicke rote Oelschicht an der Oberfläche der Flüssigkeit abschied. Die Schwierigkeit bestand nun darin, dieses Oel zum Erstarren zu bringen. Da sich nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank nur geringe Mengen von Schmieren bildeten, die von der übrigen Masse getrennt, nicht zum Krystallisieren zu bringen waren, so wurde der folgende Weg eingeschlagen. Das Oel wurde durch Ausschütteln mit Aether von der übrigen Flüssigkeit getrennt, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und der Aether in der Kälte im Vacuumexsiccator verdunstet. Das zurückbleibende Oel wurde mehrere Tage im Vacuum gelassen; da es jedoch auch so nicht erstarrte, wurde es in heissem Alkohol gelöst und die Lösung wiederum in das Vacuum gebracht, so dass der Alkohol langsam verdunstete. Hierbei schieden sich die ersten roten Krystalle des neuen Körpers ab. Um jedoch den grössten Teil der Masse zum Erstarren zu bringen, bedurfte es eines mehrwöchentlichen Stehens im Vacuumexsiccator. Von den auch jetzt noch anhaftenden Schmieren konnte der Körper leicht durch Aufstreichen auf einen Thonteller befreit werden, wobei sich die vorher dunkelrotbraune Farbe in eine ganz hellrote umwandelte. Durch Krystallisation aus siedendem Alkohol, in dem der Körper sehr leicht löslich ist, konnte er gereinigt werden. Beim langsamen Erkalten, fällt das Dimethylamidoazo-m-toluol dann in kleinen ziegelroten Kryställchen aus, die manchmal so miteinander verwachsen, dass sie strahlenförmig von einem Punkt ausgehen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, dagegen ausser in Aethylalkohol in Methylalkohol, Aether, Benzol, Aceton löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 73—74°.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,1654 g Substanz 0,4606 g CO_2 und 0,1147 g H_2O,

II. 0,1406 g Substanz 20,6 ccm N bei 18° und 750 mm Druck.

Berechnet	Gefunden	
$C_{16}H_{19}N_3$	I.	II.
C = 75,88%	75,96%	—
H = 7,50%	7,76%	—
N = 16,60%	—	16,79%.

Zur weiteren Charakterisierung des Körpers konnte wegen Mangels an Material nur ein Salz dargestellt werden, da bei den verschiedenen Operationen, denen der Körper unterworfen wurde, Verluste eingetreten waren und die Ausbeute ausserdem durch die starke Schmierenbildung sehr beeinträchtigt wurde.

Platindoppelsalz.

$[(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N=N.C_6H_4(CH_3),HCl]_2\,PtCl_4$.

Das Platindoppelsalz fällt beim Versetzen einer ziemlich konzentrierten mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Dimethylamidoazo-m-toluols sofort in Gestalt eines braunen amorphen Niederschlags, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Das Doppelsalz ist in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol löslich. Es konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Beim Erhitzen im Röhrchen verkohlt es bei 197°.

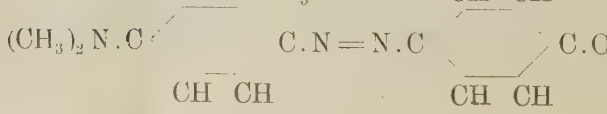
Das mit Wasser ausgewaschene Salz ist bereits rein, wie eine Platinbestimmung, die nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator vorgenommen wurde, zeigte, indem

0,2118 g Substanz 0,0449 g Pt gaben.

Berechnet	Gefunden
Pt = 21,27%	21,19%.

VI.

Dimethyl-m-toluidinazo-p-phenetol.



Zur Darstellung des Dimethyl-m-toluidinazo-p-phenetols wurde wiederum eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit und 1,5 g Aetznatron in 17 g Wasser dargestellt. Daneben wurden 5 g p-Phenetidin und 5,4 g Dimethyl-m-toluidin in 15 g Wasser mit der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure versetzt, wobei das salzsaure Phenetidin ausfiel, was aber die Reaktion nicht beeinträchtigte, und zu der alkalischen Natriumnitritlösung unter Beobachtung der bereits oben beschriebenen Vorsichtsmassregeln hinzugesetzt. Die Flüssigkeit färbte sich gelb, während sich auf ihr ein braunes Oel abschied, das eine Zeit lang teilweise erstarrte, um dann wieder ölig zu werden. Nach mehrtägigem Stehen an einem kühlen Orte erstarrte das Oel zu einer braunen, mit Schmieren stark verunreinigten Masse, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Hierauf suchte ich die Schmieren durch Aufstreichen auf einen Thonteller zu entfernen, was jedoch nicht vollständig gelang. Da sie aber beim Lösen in Alkohol zuerst in Lösung gingen, so konnten sie in der Weise entfernt werden, dass die Substanz mit Alkohol versetzt wurde, der nach kurzem Erwärmen wieder abgegossen wurde, und dann den grössten Teil der Schmieren enthielt, während die reine Substanz zurückblieb und nun aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden konnte. Hierbei wurde das Dimethyl-m-toluidinazo-p-phenetol in kleinen braunen Krystallen erhalten, die bei 136 und 137° schmelzen. Sie sind in Wasser unlöslich, dagegen in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

Die Analyse ergab folgende Resultate:
0,1541 g Subsanz gaben 0,4059 g CO_2 und 0,1074 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden
$C_{17}H_{21}N_3O$	
C = 72,08%	71,85%
H = 7,42%	7,80%.

Zur weiteren Charakterisierung des Körpers wurde das Platindoppelsaz dargestellt.

Platindoppelsalz.

$[(CH_3)_2\,N.C_6\,H_3\,(CH_3).N=N.C_6\,H_4\,OC_2\,H_5,HCl]_2\,PtCl_4$.

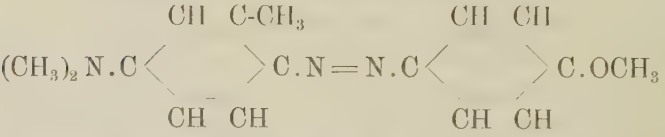
Zu der konzentrierten, mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung des Dimethyl-m-toluidinazo-p-phenetols wurde eine entsprechende Menge Platinchloridlösung hinzugesetzt, wobei sich sofort das Doppelsalz in Form eines blaugrauen Niederschlags abschied, der abgesaugt und mit Wasser, in dem das Doppelsalz unlöslich ist, gut ausgewaschen wurde, wobei bereits völlige Reinigung erfolgte, wie die Analyse ergab. Beim Erhitzen im Röhrchen sinterte das Salz bei 195° zusammen und verkohlte bei 197°.

Eine Platinbestimmung ergab in 0,2081 g Substanz 0,0395 g Pt.

Berechnet	Gefunden
Pt = 19,47%	19,57%.

VII.

Dimethyl-m-toluidinazo-p-anisol.



Endlich stellte ich das Dimethyl-m-toluidinazo-p-anisol in der gleichen Weise, wie die vorhergehenden Körper dar. Es wurde eine Lösung von 2,8 g Natriumnitrit und 1,6 g Aetznatron in 19 g Wasser dargestellt und zu dieser allmählich unter gutem Kühlen und fortwährendem Umrühren eine Lösung von 5 g p-Anisidin, 6 g Dimethyl-m-toluidin und 15 g Wasser in der theoretisch erforderlichen Menge Salzsäure zugesetzt. Hierbei trat die Abscheidung eines braunen Oeles ein, das sich bei mehrtägigem Stehen im Eisschrank in eine feste, allerdings mit Schmieren stark verunreinigte Masse umwandelte, die abgesaugt und zur Entfernung der Schmieren auf einen Thonteller aufgestrichen wurde. Die vollständige Reinigung erfolgte durch mehrfache

Umkrystallisation aus siedendem Alkohol, in dem es löslich ist, wenn auch nicht so leicht löslich, wie die vorher beschriebenen Körper. Dabei wurde es in schönen glänzenden rotbraunen Krystallen erhalten. Das Dimethyl-m-toluidinazoparaanisol ist unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Ligroïn. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135—136°.

Bei der Analyse gaben:

I. 0,1553 g Substanz 0,4035 g CO_2 und 0,1014 g H_2O,

II. 0,1333 g Substanz 18,5 ccm N bei 18° und 747 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{15}H_{19}N_3O$	I.	II.
C = 71,37%	71,31%	—
H = 7,07%	7,35%	—
N = 15,61%	—	15,84%.

Salzsaures Salz.

$(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N=N.C_6H_4.OCH_3, HCl.$

Das salzsaure Salz bildet sich beim Eindampfen des Dimethyl-m-toluidinazo-p-anisols mit Salzsäure. Es ist in Alkohol mit roter Farbe löslich und krystallisiert daraus nach starkem Einengen in blauen Kryställchen. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 164°.

Bei der Analyse gaben 0,2109 g Substanz 0,0971 g AgCl:

Berechnet	Gefunden
Cl = 11,62	11,41.

Schwefelsaures Salz.

$(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).N=N.C_6H_4OCH_3, H_2SO_4.$

Zur Darstellung des schwefelsauren Salzes wurde das Dimethylmetatoluidinazoparaanisol mit etwas verdünnter Schwefelsäure übergossen und kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Der hierbei gebildete neue Körper wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen. Das Salz ist in Aethylalkohol und Methylalkohol löslich; zur Umkrystallisation erwies sich der letztere am geeignetsten.

Aus der roten Lösung krystallisierte das Salz in dunkelblauen Nädelchen, die auf dem Wasserbade getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 198°.

Die Schwefelsäurebestimmung, die wiederum nach Zerstörung der organischen Substanz ausgeführt wurde, ergab in 0,1722 g Substanz 0,1079 g $BaSO_4$.

Berechnet	Gefunden
$H_2SO_4 = 26{,}70\%$	26,37%.

Platindoppelsalz.

$[(CH_3)_2\,N.C_6\,H_3\,(CH_3).N = N.C_6\,H_4.OCH_3, HCl]_2\,PtCl_4$.

Beim Versetzen einer konzentrierten alkoholischen mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Dimethyl-m-toluidinazo-p-anisols mit einer entsprechenden Menge Platinchloridlösung fiel das Doppelsalz sofort als blaugrauer amorpher Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Wasser, in dem er unlöslich ist, gut ausgewaschen wurde, wobei völlige Reinigung erfolgte. Beim Erhitzen im Röhrchen tritt bei 202° Zersetzung ein.

Die Analyse des im Vacuumexsiccator getrockneten Salzes ergab seine Reinheit:

0,1941 g Substanz gaben 0,0396 g Pt.

Berechnet	Gefunden
$Pt = 20{,}56\%$	20,40%.

Lebenslauf.

Ich, Siegfried Samelson, Sohn des Kaufmanns Adolf Samelson, wurde am 15. September 1878 in Berlin geboren. Ich besuchte bis zur Untersecunda das Kgl. Französische Gymnasium zu Berlin und von da ab das Maria-Magdalenen-Gymnasium zu Breslau, das ich Oktober 1896 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Darauf widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, speciell der Chemie, an der Universität Breslau, ging für das Sommersemester 1898 nach München und kehrte im Wintersemester 1898/99 nach Breslau zurück, um hier den Rest meiner Studienzeit zu verbringen. Am 18. Juli bestand ich das Examen rigorosum und am 30. Juli die Vorprüfung für Nahrungsmittelchemiker.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen, Uebungen und Institute folgender Herren Professoren und Docenten:

Abegg, Ahrens, v. Baeyer, Brefeld, Ferdinand Cohn †, Ebbinghaus, Freudenthal, Göbel, Heydweiller, Hintze, Kükenthal, Küster, Ladenburg, Mez, O. E. Meyer, Muthmann, Pax, Scholtz.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Hinsbergsche Reaktion zur Trennung von Amiden ist nicht in allen Fällen anwendbar.
2. Bei der Activierung des Sauerstoffs scheinen sich stets superoxydähnliche Verbindungen zu bilden, durch deren Zerfall die Oxydation stattfindet.
3. Die katalytisch wirkenden anorganischen Körper zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den organischen Fermenten.
4. Der magnetisch ablenkbare Teil der von radioaktiven Körpern ausgesandten Strahlen ist mit den Kathodenstrahlen identisch.